

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-323113

(43)Date of publication of application : 26.11.1999

(51)Int.Cl.

C08L 67/04
C08J 5/18
C08K 5/05
C08K 5/09
C08K 5/10
D01F 6/92

(21)Application number : 10-125762

(22)Date of filing : 08.05.1998

(71)Applicant : SHIMADZU CORP

(72)Inventor : ISHIHARA JIRO
KANAMORI KENJI
HORIBE YASUMASA
KOSEKI HIDEKAZU

(54) POLYLACTIC ACID COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a biodegradable lactic acid polymer composition which exerts a previously unattained flexibility, especially retains flexibility under low temperature conditions, while maintaining the transparency of polylactic acid.

SOLUTION: This polylactic acid composition contains a polylactic acid wherein the optical purity of the constitutive lactic acid is not larger than 50% and a polylactic acid wherein the optical purity of the constitutive lactic acid is 50% or larger in a weight ratio within the range of from 90/10 to 10/90 and contains, against 100 pts.wt. total weight of these polylactic acids, 25 pts.wt. or more plasticizer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-323113

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

C08L 67/04

C08L 67/04

C08J 5/18

CFD

C08J 5/18

CFD

C08K 5/05

C08K 5/05

5/09

5/09

5/10

5/10

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-125762

(22) 出願日

平成10年(1998) 5 月 8 日

(71) 出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町 1 番地

(72) 発明者 石原 二郎

京都市中京区西ノ京桑原町 1 番地 株式会
社島津製作所三条工場内

(72) 発明者 金森 健志

京都市中京区西ノ京桑原町 1 番地 株式会
社島津製作所三条工場内

(72) 発明者 堀部 泰正

京都市中京区西ノ京桑原町 1 番地 株式会
社島津製作所三条工場内

(74) 代理人 弁理士 西岡 義明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸系組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、ポリ乳酸の透明性を維持したまま、これまでに無い柔軟性、特に低温条件下でも柔軟性が維持された、生分解性の乳酸系ポリマー組成物を提供することにある。

【解決手段】 本発明によって、構成している乳酸の光学純度が50%を超えないポリ乳酸と、構成している乳酸の光学純度が50%以上のポリ乳酸との重量比率が90/10~10/90の範囲にあり、その合計100重量部に対して、可塑剤を25重量部以上含むことを特徴とするポリ乳酸系組成物が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】構成している乳酸の光学純度が50%を超えないポリ乳酸と、構成している乳酸の光学純度が50%以上のポリ乳酸との重量比率が90/10～10/90の範囲にあり、その合計100重量部に対して、可塑剤を25重量部以上含むことを特徴とするポリ乳酸系組成物。

【請求項2】可塑剤がエーテルエステル誘導体、グリセリン誘導体、フタル酸誘導体、グリコール酸誘導体、クエン酸誘導体、アジピン酸誘導体から選ばれた単一または複数の混合物である請求項1記載のポリ乳酸系組成物。

【請求項3】請求項1～2記載のポリ乳酸系組成物を用いて得られる成形物、フィルム、繊維等の各種成型品。

【請求項4】700nmにおける光線透過率が60%以上である請求項1～3記載のポリ乳酸系組成物およびその成型品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、乳酸ブロックの光学純度が異なる2種類以上のポリ乳酸成分100重量部と可塑剤を25重量部以上含むことを特徴とするポリ乳酸系組成物に関する。本発明の組成物は、可塑剤が安定して配合されるため、本組成物を用いて得られる各種成型品は使用中に長期間に渡って安定した柔軟性、透明性が維持され、特に耐寒性に優れている。

【0002】

【従来の技術】透明性と柔軟性に優れた熱可塑樹脂としては、軟質塩ビや特殊ポリオレフィン等の樹脂が普及している。しかし、これらの汎用樹脂は自然環境中で分解せず、焼却処理においてもその燃焼熱が大きいこと、あるいは燃焼時にダイオキシン等の有害物質を排出しやすいことなど、使用後の処理問題が大きな社会問題となっている。

【0003】これに対し、近年、自然環境保護の見地から、自然環境中で分解する生分解性ポリマーおよびその成型品が求められ、脂肪族ポリエステルなどの自然分解性樹脂の研究が活発に行われている。特に、乳酸系ポリマーはガラス転移点が60℃、融点が170～180℃と、熱安定性が高く、しかも透明性に優れているため、現行の汎用樹脂に置き換わるものとして、用途に応じた改良・普及が待ち望まれている。しかし、ポリ乳酸はその分子鎖の有する剛直性によって、透明性と柔軟性を両立させ、耐寒性も満足させるためには大幅な改善が必要となる。

【0004】ポリ乳酸の透明性を維持したまま柔軟性を付与する方法としては、共重合反応による内部可塑化が挙げられる。例えば、特開平7-173266には、乳酸ポリマー鎖の剛直性を緩和し、ゴム弾性を導入することを目的として、乳酸成分と他のヒドロキシカルボン酸

／多価アルコール成分から成る脂肪族ポリエステルとの共重合体に関する技術が開示されている。しかし、共重合体だけでは用途に応じた詳細な柔軟性の変更を行なうことは困難であり、軟質塩ビでの普及で示されたように、ポリ乳酸に可塑剤を添加する外部可塑化を行なうことも汎用の軟質材料として重要な改善である。

【0005】ところで、現在、一般に商品化検討されているポリ乳酸はその開発の歴史から、L-乳酸を念頭においた開発がほとんどである。ポリ乳酸としては、L-乳酸のホモポリマー、L-乳酸とD-乳酸のコポリマーあるいは乳酸とヒドロキシ酸のコポリマーがあり、乳酸からの直接脱水縮合法、乳酸の環状2量体であるラクチドを用いた開環重合法によって得られる。その乳酸原料は、発酵法と化学合成法で得られるが、ポリ乳酸を医療用途に用いる場合、人体をはじめ生物活動の多くでL-乳酸が利用されており、幼児のうちはD-乳酸を代謝できないことなどが原因で、ポリL-乳酸が好んで検討されてきた。一方、汎用樹脂としては、光学純度の高い乳酸はその結晶性によって高い剛性が得られることが知られており、特に発酵法で純度の高いL-乳酸が大量、安価に合成できるようになってきた。

【0006】ポリ乳酸に外部可塑剤を配合する検討は種々行なわれているが、ポリL-乳酸を中心に検討が行なわれた結果、その高い結晶性によって十分量の可塑剤を配合できず、結果として外部可塑化による満足な柔軟性を付与したポリ乳酸はいまだ開発されていない。光学純度の高いポリ乳酸はその高い結晶性ゆえに可塑剤を多量に配合することが困難である。一方、光学純度の低いポリ乳酸は可塑剤を多量に配合でき、ガラス転移点を下げることができる。しかし、引下げられたガラス転移点以上の温度では、形状安定性を失ってしまい、熱安定性がなくなり、成型品としての価値をなさない。この相反する問題のため、ポリ乳酸が使用温度範囲で十分に成型品としての柔軟性を保つだけの十分量の可塑剤を配合することができず、軟質塩ビのように多量の可塑剤を配合した軟質ポリ乳酸が開発されていなかった。以下には、ポリ乳酸に可塑剤を配合して軟質化を試みた発明について説明する。

【0007】ポリ乳酸に外部可塑剤を配合する例としては、USP5,076,983には可塑剤としてポリ乳酸モノマーのラクチドを0.1～8重量%配合することが開示されている。この方法では、配合したラクチドの熱安定性が低く、ポリマーを溶融成形加工する時にラクチドが昇華して成形機を汚染したり、成形品の表面に付着して外観を損ねてしまう。さらに、ラクチドが吸水して加水分解しやすいため、使用中に劣化してしまい、製品価値を失ってしまう。

【0008】特表平9-501456には乳酸系ポリマーにアルキルもしくは脂肪族エステル、エーテル、および多官能エステルおよび／またはエーテル等の可塑剤を

配合することが開示されている。しかし、この特表平9-501456における可塑剤の配合目的はポリ乳酸の加工温度を下げて加工特性を向上させることにあり、実施例によれば可塑剤を最も多く配合したもののでもアセチルトリーノブチルを乳酸系ポリマーに対して20重量%しか配合していない。これではガラス転移点が室温付近にあって汎用樹脂として耐寒性に劣る。例えば、機械特性はASTMD882に準じて引張試験を行なっている。この試験の温度範囲では柔軟性を示すが、冬季の0℃付近の温度ではガラス転移点以下となって、柔軟性が失われるばかりか、むしろ可塑剤の配合に伴う脆さが発現してしまう。この場合、汎用樹脂としては耐寒性が不十分で、かなり限定された用途にしか利用できない。

【0009】特開平7-177826には、ポリ乳酸、あるいは乳酸コポリマー100重量部に対して、可塑剤を1~50重量部と紫外線吸収剤を配合したフィルムに関する可塑化技術が開示されている。ところが、この発明においてもポリ乳酸成分における、可塑剤の好ましい配合量は5~20重量部と限定しており、実施例においてもL-乳酸比率が100%のポリL-乳酸と、L-乳酸比率が75%のポリL-乳酸とポリ-DL乳酸とをブレンドしたものに、可塑剤のトリアセチンを10重量部配合したものしか示していない。つまり、このことは本発明者らの比較例で示すように、例えばL-乳酸含有率が100%の結晶性ポリ乳酸に対して可塑剤を20重量部以上配合した場合にはブリードを生じて成型品の経時安定性を欠き、L-乳酸50重量部とDL-乳酸50重量部から重合したL-乳酸含有率が75%の結晶性が低いポリ乳酸に対して可塑剤を20重量部以上配合した場合には、ブリードは生じにくい、ガラス転移点が室温以下に低下し、室温ではゴム状態になって成型品の形状安定性がなくなって融着を生じてしまうことに原因している。この特開平7-177826においても、上述の特表平9-501456と同様に、たとえ延伸加工したフィルムでも可塑剤の配合量が少ないため、成型品のガラス転移点が室温付近にあるため、冬季の低温下での柔軟性が劣ることは容易に想像できる。

【0010】特開平8-034913にはL-乳酸比率が75%以上のL-乳酸ポリマーを用い、可塑剤としてアセチルクエン酸トリブチル等のヒドロキシ多価カルボン酸エステル類、グリセリントリアセテートやグリセリントリプロピオネート等の多価アルコールエステルを5~20重量%配合し、さらに熱処理によって結晶化させて利用する組成物とそのフィルムに関する可塑化技術が開示されている。その実施例では、ポリ乳酸成分における、L-乳酸比率が100%のポリL-乳酸と、L-乳酸比率が75%のポリL-乳酸とポリ-DL乳酸とをブレンドしたものに可塑剤を配合した例が示されている。しかし、この特開平8-034913においても、実施例では、可塑剤はポリ乳酸中に15重量%までしか配合

しておらず、本文には20重量%以上の配合では成形フィルムの安定性が得られないと記載されている。20重量%以上の可塑剤を配合した場合、結晶性のポリ乳酸を用いるとブリードを生じ、非晶性のポリ乳酸に可塑剤を配合した場合には室温でガラス転移点以上のゴム状態になってしまう。すなわち、前述の特開平7-177826の場合と同様に、用いるポリ乳酸が結晶性か非晶性かだけで判断したことによる。

【0011】さらに、特開平7-177826において、可塑化フィルムの機械特性は、45℃でJIS-L1096に準じた剛軟性試験を行なっている。これは、たとえ結晶化されていても、冬季の使用温度ではガラス転移点以下となって耐寒性に劣り、上述の特表平9-501456と同様にその用途が限定されてしまうことが容易に想像される。

【0012】このように、ポリ乳酸のL-体の含有率を変えたポリ乳酸に可塑剤を配合する検討は行なわれているが、結晶性ポリマーであるポリ乳酸にガラス転移温度を使用温度以下に下げるほどの大量の可塑剤を安定して配合し、耐寒性を有する軟質ポリ乳酸は未だ見出されていない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、外部可塑剤の配合によって、透明性、柔軟性、および耐寒性に優れた乳酸系ポリマー組成物、ならびにこれを用いたブリードやブロッキングなどがなく、形状安定性に優れた各種成型品を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】このような課題を解決するために、本発明者らは鋭意検討の結果、非晶性のポリ乳酸には可塑剤を大量に配合でき、そこに結晶性のポリ乳酸を組合わせることで成型品の形状安定性が維持できることを見出し、柔軟性、透明性、および耐寒性に優れたポリ乳酸組成物とその成型品を完成することができた。即ち、本発明は、構成している乳酸の光学純度が50%を超えないポリ乳酸と、構成している乳酸の光学純度が50%以上のポリ乳酸との重量比率が90/10~10/90の範囲にあり、その合計100重量部に対して、可塑剤を25重量部以上含むことを特徴とするポリ乳酸系組成物に関する。

【0015】本発明の可塑剤は、エーテルエステル誘導体、グリセリン誘導体、フタル酸誘導体、グリコール酸誘導体、クエン酸誘導体、アジピン酸誘導体から選ばれた単一または複数の混合物である。

【0016】また、本発明は、これらのポリ乳酸系組成物を用いて得られる成形物、フィルム、繊維等の各種成型品に関する。さらに、700nmにおける光線透過率が60%以上であるポリ乳酸系組成物およびその成型品に関する。

【0017】以下に、本発明で使用する乳酸ポリマー、

および可塑剤について順次説明する。これらの乳酸ポリマーの原料となる乳酸には、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸またはそれらの混合物があり、乳酸の環状2量体であるラクチドを乳酸ポリマーの原料として用いる場合には、L-ラクチド、D-ラクチド、およびメソ-ラクチドまたはそれらの混合物がある。ポリ乳酸は、これらの光学異性体原料を種々に組み合わせて所望の光学純度を有する乳酸ポリマーを重合することができる。

【0018】乳酸を原料とする場合には直接脱水重縮合法が公知であり、その合成方法が特開昭59-096123、特開平7-033861等に関示されている。原料となる乳酸のL-体含有量を調節することで、任意の光学純度を有するポリ乳酸を重合することができる。

【0019】ラクチドを原料とする場合には開環重合による方法（ラクチド法）が公知であり、USP4057357号、公開欧州特許出願261572号、Polymer Bulletin, 14, 491-495 (1985)、Makromol. Chem., 187, 1611-1628 (1986)等にラクチドの合成、精製、および重合に関する技術が開示されている。所望の光学純度を有するポリ乳酸を得るためには、光学純度の異なるラクチドを任意に混合し、必要に応じて重合調整剤等を用いて、オクチル酸錫等の重合触媒を用いて任意の光学純度を有するポリ乳酸を重合することができる。

【0020】本発明で用いるポリ乳酸の分子量は5万～300万が好ましく、可塑化されたポリ乳酸の安定性、成形性等を考慮すると、5万～100万がさらに好ましい。即ち、この範囲より低分子量のポリ乳酸はポリ乳酸



(Rはアルキル基を示し、R'はアルキレン基を示し、R''はアルキレン基を含む2価の有機基を示し、m及びnは各々独立に1～500を示す。)で、分子量200～30000のものが好ましい。

【0025】上式1のRで表わされるアルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル、イソデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル等の炭素数1～20のものが挙げられる。また、R'で表わされるアルキレン基としては、例えばエチレン、1,2-プロピレン、1,2-ブチレン、1,4-ブチレン等の炭素数2～8のものが挙げられる。さらに、R''で表わされる2価の有機基としては、フェニレン基、あるいはアルキル基で置換されたフェニレン基、さらにはアルキレンとして、例えば、エチレン、1,2-プロピレン、1,2-ブチレン、1,4-ブチレン等の炭素数2～8のものを挙げる事ができる。

【0026】また、n、mは各々独立に1～500であるが、大きすぎると熱安定性が低下する傾向があり、各

鎖内に可塑剤を保持する能力が劣り、その成型品にも実用的な機械物性が得られず、この範囲より高分子量のポリ乳酸は可塑剤の配合が困難であり、成型加工性にも劣る。

【0021】本発明において使用される乳酸ポリマーには、ポリ乳酸の光学純度が所望の範囲に調節されていれば、乳酸成分と脂肪族ポリエステル成分とのブロック共重合体およびランダム共重合体、およびそれらのブレンド体を用いても良い。さらに、必要に応じて、分子量増大を目的として少量の鎖延長剤、例えば、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、酸無水物なども使用できる。さらに、乳酸ポリマー中には、分子量5000～1万程度の乳酸オリゴマーが含まれていても良い。ただし、乳酸オリゴマーは、ポリ乳酸重合時の残存モノマーと同様、熱安定性に劣るため、そのオリゴマー分子の末端は封鎖されていることが好ましい。

【0022】本発明で使用する可塑剤としては、ポリ乳酸との相溶性に優れた可塑剤を用いることができる。それら可塑剤の例としては、広くは軟質塩ビ、軟質酢ビ用等に使用される多くの可塑剤を利用できるが、エーテルエステル誘導体、グリセリン誘導体、フタル酸誘導体、グリコール酸誘導体、クエン酸誘導体、アジピン酸誘導体から選ばれた単一または複数の混合物を用いることが好ましい。

【0023】エーテルエステル誘導体としては、

【0024】

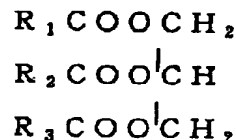
【式1】

々1～100が好ましく、特に1～20が好ましい。分子量は200より小さいとポリ乳酸とのブレンド時や成型品の成型加工時の熱に対して不安定となり、3万より大きいとポリ乳酸との相溶性が劣ることになり、好ましくは250～10000で、特に250～5000のものが好ましい。具体的には、トリエチレングリコールジアセテート、アデカサイザーRS1000(旭電化工業株式会社製)があげられる。

【0027】あるいは、グリセリン誘導体としては、

【0028】

【式2】



(R₁、～R₃は炭素数1～10のアルキル基を示し、同一または異なっても良い。)で示される、分子量が200～30000のものが好ましい。

【0029】上式2のR₁、～R₃は、アルキル基を表わし、その例としては上式1のアルキル基の例と同様で炭

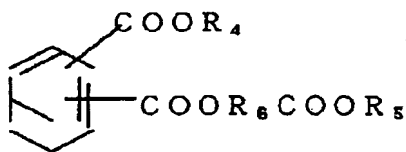
素数1~10のアルキル基を表わし、同一または異なっているいても良い。分子量は、エーテルエステル系可塑剤の場合と同様に、200より小さいとポリ乳酸とのブレンド時や成型品の成型加工時の熱に対して不安定となり、3000より大きいとポリ乳酸との相溶性が劣ることになり、好ましくは250~10000で、特に250~5000のものが好ましい。

【0030】上式2の例では、 $R_1 \sim R_4$ がメチル基のグリセリントリアセテート、プロピル基のグリセリントリプロピオネート等がポリ乳酸との相溶性が良好であり、可塑剤として好ましい。

【0031】フタル酸誘導体としては、

【0032】

【式3】



($R_1 \sim R_6$ は、アルキル基を示し、同一または異なっているいても良く、 R_6 はアルキレン基またはアリレート基を示す。)

R_1 、または R_6 、を有するベンゼン環上の二基置換基は、オルト位、メタ位、パラ位のいずれの位置関係であっても良い。 $R_1 \sim R_6$ は、置換または無置換のアルキル基を表わし、その例としては上式1のアルキル基の例と同様に炭素数1~10のアルキル基を表わし、同一または異なっているいても良い。 R_6 はアルキレン基またはアリレート基を表わし、そのアルキレン基の例としては、例えばエチレン、1,2-プロピレン、1,2-ブチレン、1,4-ブチレン等の炭素数2~8のものが挙げられる。 R_6 のアリレート基の例としては、メチレン、エチレン、プロピレン等の炭素数1~10までのものが挙げられる。分子量は、200より小さいとポリ乳酸とのブレンド時や成型品の成型加工時の熱に対して不安定となり、3000より大きいとポリ乳酸との相溶性が劣ることになり、好ましくは200~1万で、特に200~5000のものが好ましい。

【0033】このようなフタル酸エステルの具体例としては、ポリ乳酸との相溶性が優れた、エチルフタルエチルグリコレート、ブチルフタルブチルグリコレート等のほか、ジエチルフタレート等が挙げられ、特に環境面、安全面から、エチルフタルエチルグリコレート、ブチルフタルブチルグリコレートが好ましい。さらに、クエン酸誘導体としては、アセチルクエン酸トリブチル等がポリ乳酸との相溶性に優れており、好ましい。

【0034】本発明において、上述のポリマーと可塑剤から得られるポリ乳酸系組成物の、DSC測定におけるガラス転移点は、10℃以下であり、好ましくは0℃以下である。即ち、通常の使用温度範囲において、本発明

のポリ乳酸系組成物はガラス転移温度以上であり、10℃以上、好ましくは0℃以上の使用温度で十分な柔軟性が維持される。このポリ乳酸系組成物のガラス転移点は、ポリマーに対する可塑剤の相溶性によって、あるいは、可塑剤の添加量によって異なる。可塑剤の相溶性が良好なほど少量でガラス転移点を下げることができ、例えば、可塑剤として相溶性が比較的良好なアデカサイザーRS1000（旭電化工業社製）を用いた場合は、乳酸ポリマー100重量部に対して約30重量部の配合でガラス転移点が0℃にすることができる。さらに、アデカサイザーRS1000ほどには乳酸ポリマーに対する相溶性が良好ではないが、ある程度の可塑効果が得られる可塑剤としてジエチルフタレートを乳酸ポリマー100重量部に配合した場合、約50重量部の配合でガラス転移点を0℃以下に下げることができる。

【0035】乳酸ポリマーと可塑剤から得られるポリ乳酸系組成物の、動的貯蔵弾性率（ E' ）は、10℃以上、好ましくは0℃以上において、 1.0×10^9 以下、好ましくは 5.0×10^9 以下である。即ち、可塑化していないポリ乳酸の室温での動的貯蔵弾性率

（ E' ）が $3.0 \sim 5.0 \times 10^9$ に対して、十分に柔軟である。例えば、乳酸ポリマー100重量部に対して、可塑剤にアデカサイザーRS1000を用いて、15重量部配合したときの0℃における動的貯蔵弾性率（ E' ）は約 2.5×10^9 であり、そのものは低温状態ではポリ乳酸単独の場合と同程度に硬く感じられ、耐衝撃性も劣るものである。しかし、アデカサイザーRS1000を30重量部配合した乳酸ポリマーの0℃における動的貯蔵弾性率（ E' ）は約 1×10^9 であり、低温下でもポリ乳酸単独より柔軟である。さらに、アデカサイザーRS1000を50重量部配合した乳酸ポリマーの0℃における動的貯蔵弾性率（ E' ）は低温下でも十分な柔軟性が得られることが示された。

【0036】光学純度が異なる2種類以上の乳酸ポリマーと可塑剤との混合方法は特に限定されるものではなく、溶融押出し法、ロール法、溶媒キャスト法等、従来公知の混練技術が全て適用できる。

【0037】溶融押出し法としては、本発明の組成物がペレットとして回収可能であるが、例えば、L-乳酸が75%を超えないポリ乳酸と、L-乳酸比率が75%以上のポリ乳酸、および可塑剤をすべて同時に2軸押出し混練機に投入して混合しても良いし、可塑剤を2軸押出し混練機に取付けた送液ポンプを用いて混練機の途中から添加しても良い。あるいは、あらかじめ、光学純度が異なる2種類の乳酸ポリマーを単軸、または2軸の押出し機を用いて混練してペレットを得た後、送液ポンプを取付けた2軸押出し混練機を用いて可塑剤を混練しても良い。さらには、送液ポンプを取付けた2軸押出し混練機と2軸押出し機を連続して使い、最初の2軸押出し混練機でL-乳酸が75%以上のポリ乳酸と可塑剤を混合

し、続く2軸押し出し機にその混合物とL-乳酸比率が75%を超えないポリ乳酸とを投入して混合することができる。

【0038】また、ロールミキシング装置を用いて、乳酸ポリマーを混練しつつ、可塑剤を徐々に添加するなど、ロール法で混合しても良い。

【0039】さらには、クロロホルムや塩化メチレン等の溶媒にポリマーと可塑剤を溶解した後、面上にキャストし、溶媒を除去する溶媒キャスト法を用いても良い。

【0040】このようにして混合された本発明の組成物は、一般のプラスチックと同様、射出成形機、押し出し成形機、真空・圧空成形機等での成形が可能である。例えば、T-ダイ、あるいはインフレーションダイを取付けた押し出し成形機を用いて、軟質塩ビに代わる包装材などのシートやフィルムへの加工ができ、目的に応じては延伸加工を施し、強度を向上させることもできる。

【0041】本発明の乳酸系組成物は、可塑剤が安定して配合されており、成形時または成形後に熱処理を施して結晶化させてもよい。この時、熱処理の時間、温度などに何ら制限はない。熱処理温度に関しては、可塑剤の配合によってポリ乳酸単独に比べてガラス転移点と融点が低下しており、そのガラス転移点から融点の範囲内で行えばよい。このようにして得られた本発明のポリ乳酸系組成物を用いた成型品の透明性は、700nmの光線透過率が50%以上であって、透明性があり、さらに好ましくは60%以上で透明な成型品である。ここで、光線透過率とは、成型品の厚さが300 μ m以上のときの700nmの光線透過率である。

【0042】本発明のポリ乳酸系組成物には、用途、目的に応じて副次的にそれ以外の可塑剤や添加剤を加えてさらに改質を行なうことができる。添加剤の例としては、熱安定剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、着色剤、各種フィラー、帯電防止剤、離型剤、香料、滑剤、難燃剤、発泡剤、充填剤、抗菌・防菌剤、核

形成剤、その他の類似のものが挙げられる。

【0043】本発明のポリ乳酸系組成物は、ポリ乳酸単独の成型品よりも生分解性が良好であり、使用後や製造工程上からの廃棄物に貢献する。特に、コンポスト中での分解性にすぐれており、数ヶ月で外形が保たれないまで分解される。あるいは、農業用途に利用されたフィルムやシート等の場合には、使用後、畑地に漉き込むことで処理することも可能である。

【0044】本発明、および以下の実施例・比較例において、重合体の重量平均分子量はGPC分析装置によるポリスチレン換算値、ガラス転移点と融点はDSC分析装置を用いた測定値である。動的粘弾性の温度依存性に関する試験(JIS K-7198 B法)は貯蔵弾性率(E')の測定値である。また、700nmにおける光線透過率は分光光度計を用いて測定した。引張試験はJIS K-7113に準じて測定した。

【0045】

【実施例】以下に実施例を示して本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

(製造例：ポリ乳酸の重合) L-ラクチドとD/L-ラクチドを表1に示す配合比率で用いて、2軸押し出し反応機でポリ乳酸を重合した。ラクチド各10kgと、触媒としてオクチル酸錫10gを同時に反応機に連続して投入し、窒素ガスを用いて、反応機は80~210℃に温度を設定し、回転数60rpmで重合反応を行った。さらに、真空度を3 Torrに保った2軸押し出し機を連動させ、回転数を調節して210℃でポリ乳酸の滞留時間を8~10分になるようにして未反応の残存ラクチドを除去した。その後、反応機からのストランドを水冷、ペレタイズしてポリ乳酸ペレットA~Dを回収した。分子量、ガラス転移温度の測定結果は表1にまとめた。

【0046】

【表1】

ポリ乳酸ペレット	A	B	C	D
L-ラクチド	100	90	80	55
D/L-ラクチド	0	10	20	45
L-体含有率(%)	100	95	90	72.5
分子量($\times 10^3$)	210	154	110	190
ガラス転移点(℃)	62	60	59	52
融点(℃)	176	157	検出されず	検出されず

(実施例1~6) 製造例で得られたポリ乳酸A~Dの合計100重量部に対して、可塑剤にアデカサイザーRS1000を用いて、その配合量が表2になるように2軸押し出し機を用いて熔融ブレンドした。ブレンドされたストランドは、水冷ペレタイズ、または水中ホットカットして、ペレットとして回収した。2軸押し出し機は、140~220℃に温度設定し、押し出し機の途中に設けた供給口から送液ポンプを用いて可塑剤を添加した。

【0047】回収したペレットは、48時間減圧乾燥し

した後、ノズル温度160~190℃で射出成形(東芝機械製)を行ない、厚さ1mmの見本板を作製し、DSC測定、動的粘弾性測定、4℃に5時間放置した時の柔軟性、および700nmの光線透過率の測定と、5日間室温放置した時の状態観察を行なった。さらに、実施例1, 3, 5に関しては、射出成形によって引張試験片を作製し、引張試験を行った。その試験結果を表3にまとめた。

【0048】

【表2】

実施例	1	2	3	4	5	6
ポリマー組成(重量部)	B 75 C 25	B 30 C 70	B 50 C 50	A 30 C 70	A 40 C 60	A 50 C 50
RS1000(重量部)	30	40	50	50	50	50
成形性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
ガラス転移点(℃)	-4. 2	-18. 3	-19. 6	-36. 4	-27. 9	-18. 6
0℃の動的弾性率 (MPa)	9.12 $\times 10^8$	6.97 $\times 10^8$	6.51 $\times 10^8$	1.37 $\times 10^8$	9.27 $\times 10^7$	5.91 $\times 10^8$
光線透過率(%)	85.0	82.3	78.7	80.1	84.3	75.9
5日後の状態	良好	良好	良好	良好	良好	良好

【表3】

実施例	1	3	5
引張強度(MPa)	13.1	3.9	5.2
引張弾性率(GPa)	0.005	0.001	0.003
引張伸び(%)	171.5	334.7	249.1

(実施例7～13) 製造例で得られたポリ乳酸Aを40重量部とポリ乳酸Cを60重量部の合計100重量部に対して、表-3に示す可塑剤を用いて、実施例1～6と同様に2軸押出し機を用いて熔融ブレンドしてペレットを回収した。回収したペレットは、同様に48時間減圧乾燥した後、ノズル温度160～190℃で射出成形

(東芝機械製)によって見本板を作製し、DSC測定、動的粘弾性測定、および700nmの光線透過率の測定を行なった。これらの分析結果は表-4にまとめた。

【0049】

【表4】

実施例	7	8	9	10	11	12	13
ポリマー組成(重量部)	A 40 C 60	A 40 C 60	A 40 C 60	A 40 C 60	A 40 C 60	A 40 C 60	A 40 C 60
可塑剤(重量部)	トリアセチン(50)	トリアセチン(70)	RS1000(30) トリアセチン(30)	EPEG(50)	EPEG(70)	TEGDA(60)	DEP(60)
成形性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
ガラス転移点(℃)	-11. 9	-38. 2	-37. 2	-7.5	-24. 5	-4.8	-6.8
0℃の動的弾性率 (MPa)	1.60 $\times 10^8$	2.17 $\times 10^7$	6.05 $\times 10^7$	2.64 $\times 10^8$	8.02 $\times 10^7$	4.11 $\times 10^8$	8.37 $\times 10^8$
光線透過率(%)	72.6	59.3	74.9	81.3	84.7	83.6	83.5
5日後の状態	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

(比較例1～7) 製造例で得られたポリ乳酸A～Dの合計100重量部に対して、可塑剤にアデカサイザーRS1000を用いて、その配合量が表-5になるように2軸押出し機を用いて熔融ブレンドした。なお、比較例4、5においては、乳酸ポリマーとして生分解性脂肪族ポリエステルであるピオノーレ#3010(昭和高分子社製：以下BNと記す)、プラクセルH-7(ダイセル社製：以下PCLと記す)のブレンド体を用いた。そのブレンドは、ポリ乳酸の熔融ブレンド時に同時に配合した。これらのブレンドされたストランドは、水冷-ペレタイズ、または水中-ホットカットして、ペレットとして回収した。2軸押出し機は、140～220℃に温度

設定し、押出し機の途中に設けた供給口から送液ポンプを用いて可塑剤を添加した。

【0050】 回収したペレットは、48時間減圧乾燥した後、ノズル温度140～210℃で射出成形(東芝機械製)を行ない、厚さ1mmの見本板を作製し、DSC測定、動的粘弾性測定、4℃に5時間放置した時の柔軟性、および700nmの光線透過率の測定と、5日間室温放置した時の状態観察を行なった。これらの評価結果を表-5にまとめた。

【0051】

【表5】

比較例	1	2	3	4	5	6	7
ポリマー組成(重量部)	B 1 0 0	A 1 0 0	B 1 0 0	B 9 0	B 9 0	C 1 0 0	B 2 5
				B N 1 0	P C L 1 0		C 7 5
RS1000(重量部)	1 5	4 0	4 0	2 3	2 3	3 0	1 0
成形性	良好	良好	良好	良好	良好	離形困難	良好
ガラス転移点(℃)	2 8 . 7	- 1 3 . 5	- 1 4 . 3	1 2 . 4	1 3 . 9	- 2 . 1	3 8 . 2
0℃の動的弾性率 (MPa)	2 . 6 5 × 1 0 ⁹	5 . 7 3 × 1 0 ⁹	5 . 0 1 × 1 0 ⁹	1 . 3 2 × 1 0 ⁹	1 . 6 2 × 1 0 ⁹	1 . 0 5 × 1 0 ⁹	2 . 3 4 × 1 0 ⁹
光線透過率(%)	9 1 . 6	8 7 . 9	8 8 . 8	4 4 . 2	1 5 . 0	8 2 . 9	9 1 . 6
5日後の状態	良好	ブリード	ブリード	良好	良好	変形	良好

(比較例 8 ~ 1 1) 製造例で得られたポリ乳酸 B を 1 0 重量部に対して、表 - 6 に示す可塑剤 3 0 重量部を用いて、実施例 1 ~ 6 と同様に 2 軸押し機を用いてブレンド体を作製し、射出成形(東芝機械製)を行ない、厚さ 1 mm の見本板を作製した。その D S C 測定と 5 日間

室温放置した時の状態観察を行なった。その結果、いずれも 5 日後にはブリードを生じ、白濁、硬化した。それらの評価結果を表 - 6 にまとめた。

【0052】

【表 6】

比較例	8	9	10	11
ポリマー組成(重量部)	B 1 0 0	B 1 0 0	B 1 0 0	B 1 0 0
Ｌ-体含有率(%)	9 5	9 5	9 5	9 5
可塑剤(30重量部)	トリセフィン	EPEG	TEGDA	DEP
成形性	良好	良好	良好	良好
ガラス転移点(℃)	2 9 . 6	2 7 . 5	1 3 . 7	2 8 . 2
5日後の状態	ブリード	ブリード	ブリード	ブリード

【0053】

【発明の効果】本発明によって、乳酸ポリマーに十分量の可塑剤を安定して配合した組成物が得られる。そのポリ乳酸系組成物は柔軟性、透明性、および汎用樹脂として利用される低温下でも十分な柔軟性を有しており、さらに、通常の軟質ポリエチレンや軟質塩ビ等の成形機での成形が可能であり、包装材料、医療用材料、産業資

材、工業用品、容器等の各種用途に幅広く使用できる。特に、十分な柔軟性、透明性が要求されるフィルム、テープ、シートなどの材料として好適である。さらに、生分解性を有しており、従来の汎用プラスチックで問題となっている廃棄物処理問題の軽減にも役立つものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁴

D 0 1 F 6/92

識別記号

3 0 8

F I

D 0 1 F 6/92

3 0 8 A

(72) 発明者 小関 英一

京都市中京区西ノ京桑原町 1 番地 株式会
社島津製作所三条工場内